### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



# 

(43) Date de la publication internationale 27 janvier 2005 (27.01.2005)

PCT

## (10) Numéro de publication internationale WO 2005/007595 A2

- (51) Classification internationale des brevets7: C04B 35/00
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001798

- (22) Date de dépôt international : 8 juillet 2004 (08.07.2004)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 11 juillet 2003 (11.07.2003) FR 03/50324
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) ETCHEGOYEN, Grégory [FR/FR]; Ecole Nationale Supérieure des Céramiques Industri, elles, Université de Limoges-SPCTS UMR 6638, 47-73, avenue Albert Thomas, F-87065 Limoges (FR). CHARTIER, Thierry [FR/FR]; 7, rue de la Colline, F-87220 Feytiat (FR). DEL -GALLO, Pascal [FR/FR]; 19C, avenue de Chateaudun, F-91410 Dourdan (FR).

- (74) Mandataires: CONAN, Philippe ctc.; L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitatio, n des Procédés Georges Claude, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée :

sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: PEROVSKITE MATERIAL, PREPARATION METHOD AND USE IN CATALYTIC MEMBRANE REACTOR
- (54) Titre: MATERIAU PEROVSKITE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS UN REACTEUR CATALY-TIQUE MEMBRANAIRE
- (57) Abstract: The invention concerns a mixed electronic and O2- anion conductive perovskite material, of formula (I): A(a)(1-x-u)  $A'^{(a-1)}_{x}A''^{(a'')}_{u}B^{(b)}_{(1-s-y-v)}B^{(b+1)}_{x}B'^{(b+\beta)}_{y}B''^{(b'')}_{v}O_{3-d}$ , wherein: a, a-1, a", b, b+1, b+ $\beta$  et b" are integers representing respective valences of the atoms A, A', B, B', B''; a, a'', b, b'',  $\beta$ , x, y, s, u, v et  $\delta$  such that the electrical neutrality of the crystal lattice is preserved; A represents an atom selected among scandium, yttrium or in the families of lanthanides, actinides or alkaline-earth metals; A" represents an atom selected among Al, Ga, In, or Tl; B, B', B" represents an atom selected among the transition metals, Al, In, Ga, n Ge, Sb, Bi, Sn or Pb;. The invention also concerns the method for preparing said material and its use as mixed conductive material of a catalytic membrane reactor, for use in synthesizing synthetic gas by oxidation of methane or natural gas.
  - (57) Abrégé: Matériau conducteur mixte électronique et d'anions O2- de type perovskite, de formule (1): A(a)(1 -x-u) A'(a-1) x A''(a'')u  $B^{(b)}_{(1-\epsilon,y-\nu)}B^{(b+1)}_{\epsilon}B^{\prime(b+\beta)}_{\epsilon}B^{\prime\prime(b+\beta)}_{\epsilon}$  B' $^{(b+\beta)}_{\epsilon}$  B' $^{(b+\beta)}_{\epsilon}$  B' $^{(b+\beta)}_{\epsilon}$  O<sub>3-5</sub>, formule (I) dans laquelle : a, a-1, a'', b, b+1, b+ $\beta$  et b'' sont des nombres entiers représentant les valences respectives des atomes A,  $\Lambda'$ , A", B, B', B", 3, a", b, b",  $\beta$ , x, y, s, u, v et  $\delta$  sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée, A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux, A' est un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalin-terreux; A" un atome choisi parmi Al, Ga, In ou Tl; B, B', B" un atome choisi parmi les métaux de transition, Al, In, Ga, Ge, Sb, Bi, Sn ou Pb; procédé pour sa préparation et son utilisation comme matériau conducteur mixte d'un réacteur catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation de méthane ou de gaz naturel.



59